

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 06 OCT 2004
WIPO PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 103 40 540.2

Anmeldetag: 01. September 2003

Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft, 67056 Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Emulgatorfreie Entschäumer, Verfahren zu
ihrer Herstellung und ihre Verwendung

IPC: B 01 D, B 01 J

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 27. Mai 2004
Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident
Im Auftrag

Wallner

Patentansprüche

1. Emulgatorfreie Entschäumer, dadurch gekennzeichnet, dass sie erhältlich sind durch Mischen von
 - 5 a) 80 bis 99 Gew.-% mindestens eines feinteiligen, praktisch wasserunlöslichen, inerten Feststoffs mit
 - b) 1 bis 20 Gew.-% mindestens einer entwässernden, hydrophoben, bei Raumtemperatur festen organischen Verbindung
- 10 in Substanz in einem solchen Schergefälle, daß die Teilchengröße der entwässernden Verbindungen (b) auf eine mittlere Teilchengröße von 0,5 bis 15 μm erniedrigt wird.
- 15 2. Emulgatorfreie Entschäumer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Mischen der Komponenten (a) und (b) in einem Extruder oder Kneter erfolgt.
- 20 3. Emulgatorfreie Entschäumer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Mischen der Komponenten (a) und (b) in einer Wirbelschicht vorgenommen wird.
- 25 4. Emulgatorfreie Entschäumer nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man als feinteilige, inerte Feststoffe (a) Kaolin, Schichtsilikate, Kreide, Calciumsulfat, Bariumsulfat, Talcum, Titandioxid, Aluminiumoxid, Siliziumdioxid, Satinweiß, Cellulose, Holzschliff, Harnstoff-Formaldehyd-Pigmente, Melamin-Formaldehyd-Pigmente, Stärke und/oder vernetzte Stärke einsetzt.
- 30 5. Emulgatorfreie Entschäumer nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man als entwässernden, hydrophoben Verbindungen (b) einen C₁₂- bis C₂₆-Alkohol, Destillationsrückstände, die bei der Herstellung von Alkoholen mit einer Kohlenstoffzahl >10 durch Oxosynthese oder nach dem Ziegler-Verfahren erhältlich sind, alkoxylierte Alkohole mit 12 bis 26 C-Atomen, 3-Thiaalkan-1-ole, 3-Thiaoxid-alkan-1-ole, 3-Thiadioxid-alkan-1-ole und Ester der genannten 3-Thiaalkanole, 3-Thiaoxid-alkanole und Thiadioxid-alkanole einsetzt.
- 35 6. Emulgatorfreie Entschäumer nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man als Komponente (b)
 - 40 (i) einen C₁₂- bis C₂₆-Alkohol, Destillationsrückstände, die bei der Herstellung von Alkoholen mit einer Kohlenstoffzahl >10 durch Oxosynthese oder nach



dem Ziegler-Verfahren erhältlich sind, alkoxylierte Alkohole mit 12 bis 26 C-Atomen, 3-Thiaalkan-1-ole, 3-Thiaoxid-alkanole und Thiadioxid-alkanole in Kombination mit

5 (ii) mindestens einer Verbindung aus der Gruppe der Glycerinester von Fettsäuren mit mindestens 10 C-Atomen im Molekül, C₁₂- bis C₃₀-Alkohole, alkoxylierte Alkohole, Ester aus Zuckeralkoholen mit mindestens 4 OH-Gruppen oder mindestens 2 OH-Gruppen und mindestens einer intramolekularen Etherbindung und einer Fettsäure mit mindestens 20 C-Atomen im Molekül, Fettsäureester von C₁₂- bis C₂₂-Carbonsäuren mit 1- bis 3-wertigen Alkoholen, Ketone mit Schmelzpunkten oberhalb von 45°C, der Polyglycerinester, die durch mindestens 20 %ige Veresterung von Polyglycerinen, die mindestens 2 Glycerineinheiten aufweisen, mit mindestens einer C₁₂- bis C₃₆-Fettsäure erhältlich sind, Umsetzungsprodukte von Mono- und Diglyceriden mit Dicarbonsäuren, mit mindestens einer C₁₂- bis C₃₆-Fettsäure veresterte Umsetzungsprodukte von Glycerin mit Dicarbonsäuren, Polyethylenwachse, natürliche Wachse, Kohlenwasserstoffe mit Siedepunkten oberhalb von 200°C und Mischungen der genannten Verbindungen

10 20 einsetzt.

15 25 7. Emulgatorfreie Entschäumer nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man

30 35 (a) als feinteilige, inerte Feststoffe eine vernetzte Stärke und/oder Cellulosefasern und
(b) als entschäumend wirkende, hydrophobe organische Verbindung mindestens einen C₁₂- bis C₃₀-Alkohol und einen Polyglycerinester einer Carbonsäure mit 18 bis 36 C-Atomen

einsetzt.

40 45 8. Emulgatorfreie Entschäumer nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man

(a) als feinteilige, inerte Feststoffe eine vernetzte Stärke und/oder Cellulosefasern und
(b) als entschäumend wirkende, hydrophobe organische Verbindung mindestens einen C₁₂- bis C₃₀-Alkohol, einen Polyglycerinester einer Carbonsäure

mit 18 bis 36 C-Atomen und weitere entschäumend wirkende organische Ester und/oder Amide

einsetzt.

5

9. Emulgatorfreie Entschäumer nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (a) in einer Menge von 88 bis 95 Gew.-% und die Komponente (b) in einer Menge von 5 bis 12 Gew.-% in der Mischung enthalten ist und dass die mittlere Teilchengröße der Komponente (b) 0,5 bis 5 μm beträgt.
10. Verfahren zur Herstellung von emulgatorfreien Öl-in-Wasser-Dispersionen von Mischungen aus (a) mindestens einem feinteiligen, praktisch wasserunlöslichen, inerten Feststoff und (b) mindestens einer entschäumend wirkenden, hydrophoben, bei Raumtemperatur festen organischen Verbindung durch Mischen der Komponenten (a) und (b) bei Temperaturen bis zu 100°C und Emulgieren/Dispergieren der Mischung in Wasser, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung die Verbindungen der Komponente (a) in einer Menge von 80 bis 99 Gew.-% und die Verbindungen der Komponente (b) in einer Menge von 1 bis 20 Gew.-% enthält und dass die Komponenten (a) und (b) in Abwesenheit von Emulgatoren in einem Extruder oder Kneter in der Weise gemischt werden, dass die mittlere Teilchengröße der Komponente (b) in der Mischung auf 0,5 bis 15 μm eingestellt wird.
15. 11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponenten (a) und (b) mindestens solange in einem Kneter gemischt werden, bis die mittlere Teilchengröße der Komponente (b) in der Mischung 0,5 bis 5 μm beträgt.
20. 12. Verwendung der nach dem Verfahren der Ansprüche 10 und 11 erhältlichen Öl-in-Wasser-Dispersionen als Entschäumer und/oder Entlüfter von wässrigen, dispersen oder nichtdispersen Flüssigkeiten.
25. 13. Verwendung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass man die Öl-in-Wasser-Dispersionen als Entschäumer und/oder Entlüfter in der Papierindustrie, in der Nahrungsmittelindustrie sowie in Kläranlagen einsetzt.
- 30.
- 35.

Emulgatorfreie Entschäumer, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

Beschreibung

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von emulgatorfreien Entschäumern und ihre Verwendung in Form von Öl-in-Wasser-Dispersionen als Entschäumer und/oder Entlüfter von wässrigen, dispersen oder nichtdispersen Flüssigkeiten, insbesondere in der Papierindustrie.

10 Aus der DE-C-21 57 033 ist ein Verfahren zum Entschäumen wässriger Systeme mittels Emulsionen bzw. Dispersionen bekannt, die C₁- bis C₂₂-Alkanole und/oder C₁₂- bis C₂₂-Fettsäureester zwei- oder dreiwertiger Alkohole, sowie Paraffinöl und/oder C₁₂- bis C₂₂-Fettsäuren als Entschäumer sowie an sich bekannte Zusätze grenzflächenaktiver Stoffe als Emulgatoren enthalten. Die emulgierten wasserunlöslichen Stoffe haben eine mittlere Teilchengröße von 4 bis 9 µm. Die bekannten Entschäumer-Emulsionen haben den Nachteil, daß sie bei der Lagerung aufrahmen und zum Teil sogar so stark verdicken, daß solche Mischungen dann nicht mehr gepumpt werden können.

15

20 Aus der US-A-3 408 306 ist ein Verfahren zum Entschäumen von wässrigen Systemen bekannt, bei dem man eine Entschäumermischung einsetzt, die aus 80 bis 97 Gew.-% einer wasserlöslichen hydrophoben organischen Flüssigkeit (z.B. Mineralöl, langkettige Alkohole, Ester oder Amine) und aus 3 bis 20 Gew.-% hydrophobierten feinteiligen Feststoffen (z.B. Kieselsäure, Bentonit, Talk oder Titandioxid) besteht.

25 Die Entschäumermischung kann gegebenenfalls bis zu 5 Gew.-% eines oberflächenaktiven Mittels enthalten. Ein wesentliches Merkmal dieser Entschäumermischungen besteht darin, daß die feinteiligen Feststoffe mit Substanzen hydrophobiert werden (z.B. Dimethylpolysiloxanölen), die üblicherweise als Entschäumer verwendet werden. Die Herstellung hydrophobierter feinteiliger Feststoffe ist jedoch technisch aufwendig.

30

Aus der EP 230 977 sind Entschäumer auf Basis von Öl-in-Wasser-Emulsionen bekannt, bei denen die Ölphase

35 (a) einen C₁₂-bis C₂₆-Alkohol, Destillationsrückstände, die bei der Herstellung von Alkoholen mit einer Kohlenstoffzahl >10 durch Oxsynthese oder nach dem Ziegler-Verfahren erhältlich sind und/oder alkoxylierte Alkohole

40 (b) einen Fettsäureester von C₁₂- bis C₂₂-Carbonsäuren mit einem ein- bis dreiwertigen C₁- bis C₁₈-Alkohol und gegebenenfalls

c) einen Kohlenwasserstoff mit einem Siedepunkt oberhalb von 200°C oder Fett-
säuren mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen

enthält, zu 5 bis 50 Gew.-% am Aufbau der Emulsion beteiligt ist und eine mittlere Teil-
chengröße von <25 μm hat. Die nicht-wässrigen Bestandteile der Öl-in-Wasser-
Emulsion enthalten 0,1 bis 50 Gew.-% oberflächlich nicht hydrophobierte, feinteilige,
praktisch wasserunlösliche, inerte Feststoffe mit einem Teilchendurchmesser von <20
 μm . Diese Entschäumer können beispielsweise dadurch hergestellt werden, dass man
bei Raumtemperatur feste, organische Verbindungen, die die Ölphase der Emulsionen
bilden, zunächst aufschmilzt, dann in die Schmelze einen oder mehrere inerte Feststof-
fe wie Kaolin, Kreide, mikrokristalline Cellulose oder vernetzte Stärke, einträgt und da-
bei für eine gute Durchmischung der Komponenten sorgt. Die Komponenten können
auch bei Temperaturen von 50 bis 100°C gemischt werden. Die Mischung wird dann
zur Herstellung der Öl-in-Wasser-Emulsionen in Gegenwart mindestens eines Emulga-
tors in Wasser emulgiert. Die mittlere Teilchengröße der in Wasser emulgierten Tröpf-
chen der Ölphase beträgt vorzugsweise 0,5 bis 15 μm . Diese Entschäumer haben je-
doch den Nachteil, dass der darin zwingend enthaltene Emulgator die Wrksamkeit der
Entschäumer nachteilig beeinflusst.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen emulgatorfreien Ent-
schäumer und/oder Entlüfter zur Verfügung zu stellen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit emulgatorfreien Entschäumern, die er-
hältlich sind durch Mischen von

a) 80 bis 99 Gew.-% mindestens eines feinteiligen, praktisch wasserunlöslichen,
inerten Feststoffs mit

b) 1 bis 20 Gew.-% mindestens einer entschäumend wirkenden, hydrophoben, bei
Raumtemperatur festen organischen Verbindung

in Substanz in einem solchen Schergefälle, daß die Teilchengröße der entschäumend
wirkenden Verbindungen (b) auf eine mittlere Teilchengröße von 0,5 bis 15 μm ernied-
rigt wird.

Das Mischen der Komponenten (a) und (b) erfolgt vorzugsweise in einem Extruder
oder Kneter, kann jedoch auch in der Wirbelschicht vorgenommen werden. Beim Mi-
schen in der Wirbelschicht legt man beispielsweise mindestens eine pulverförmige
Komponente (a) in einem Wirbelschichtreaktor vor und dosiert mindestens eine bei
Raumtemperatur (d.h. 20°C) feste organische Verbindung (b) in flüssiger Form in die
Wirbelschicht. Das Dosieren in flüssiger Form bedeutet, dass man die Verbindungen

(b) aufschmilzt oder sie in Form einer Lösung in einem leichtflüchtigen Lösemittel in die Wirbelschicht unter solchen Bedingungen einbringt, dass das Lösemittel verdampft. Die Temperatur in der Wirbelschicht kann beispielsweise 0 bis 130°C betragen. Die obere Grenze für den genannten Temperaturbereich kann höher oder auch tiefer liegen und richtet sich im Wesentlichen nach der Zersetzungstemperatur der Verbindungen der Komponente (a). Sofern die Verbindungen der Komponente (a) thermisch labil sind, liegt die obere Grenze für die Temperatur in der Wirbelschicht vorzugsweise mindestens 10°C unterhalb der Zersetzungstemperatur dieser Verbindungen.

10 Für die erfindungsgemäßen Entschäumer kann man sämtliche inerten Feststoffe verwenden, die mit den Komponenten der Entschäumermischung nicht reagieren und die praktisch in Wasser unlöslich sind. Vorzugsweise verwendet man als inerte Feststoffe Kaolin, Kreide, Kalziumsulfat, Bariumsulfat, Talkum, Mehl wie Roggenmehl, Weizengehirn, Maismehl oder Kartoffelstärke, mikrokristalline Zellulose und/oder vernetzte Stärke. Bezuglich der Anwendbarkeit von Feststoffen bestehen - abgesehen davon, daß die Feststoffe inert und vorzugsweise nicht hydrophobisiert sein sollen - keine Einschränkungen. Man kann sowohl anorganische als auch organische oberflächlich unbeschädigte Feststoffe verwenden, z.B. eignen sich außer den bereits genannten Feststoffen folgende: Schichtsilikate, wie Bentonit, Montmorillonit, Nontronit, Hectorit, Saponit, Volkonskoit, Sauconit, Beidellit, Allevardit, Illit, Halloysit, Attapulgit und Sepiolit sowie Titandioxid, Aluminiumoxid, Siliziumoxid, Satinweiß, synthetische Aluminiumsilikate, vernetzte Harnstoff-Formaldehyd und Melamin-Formaldehyd oder Melamin-Isobutyraldehyd-Kondensate sowie Homo- und Copolymerisate des Styrols, die beispielsweise aus der GB-A-1 229 503 bekannt sind. Harnstoff-Formaldehydkondensate, die auch als Methylenharnstoffe bezeichnet werden, erhält man durch Kondensieren von Vorkondensaten aus Harnstoff und Formaldehyd im Molverhältnis von 1 : 1 oder weniger als 1 in Gegenwart von stark sauren Katalysatoren bei pH-Werten unterhalb von 2 (vgl. DE-B-2 110 309) oder nach dem Verfahren der US-A-3 931 063. Außerdem kommen die gemäß der DE-A-25 47 966 erhältlichen Kondensationsprodukte in Betracht. Man kann Mischungen der anorganischen inerten Feststoffe, der organisch inerten Feststoffe sowie auch Mischungen aus anorganischen und organischen inerten Feststoffen einsetzen. Die organischen und anorganischen feinteiligen Feststoffe werden vorzugsweise in nicht hydrophobierter Form verwendet. Die mittlere Teilchengröße der feinteiligen inerten Feststoffe beträgt beispielsweise 1 bis 100 µm und bei faserförmigen Teilchen wie Cellulosefasern, bis zu 1 mm. Vorzugsweise liegt die mittlere Teilchengröße der inerten Feststoffe in dem Bereich von 10 bis 200 µm, meistens 10 bis 100 µm.

Bevorzugt setzt man als feinteilige, inerte Feststoffe (a) beispielsweise Kaolin, Schichtsilikate, Kreide, Calciumsulfat, Bariumsulfat, Talkum, Titandioxid, Aluminiumoxid, Silizium-

umdioxid, Satinweiß, Cellulosefasern, Harnstoff-Formaldehyd-Pigmente, Melamin-Formaldehyd-Pigmente, Mehle, Stärke und/oder vernetzte Stärke ein. Besonders bevorzugt werden als Komponente (a) vernetzte Stärke und Holzschliff verwendet. Die verschiedenen Mehl- und Stärkesorten, die als Komponente (a) in Betracht kommen, 5 haben bei der Anwendung der erfindungsgemäßen Entschäumer/Entlüfter in der Papierindustrie noch den Vorteil, dass sie die Festigkeit der Papierprodukte erhöhen.

Als entschäumend wirkende, hydrophobe Verbindungen (b) kann man alle hierfür bekannten Verbindungen einsetzen, z.B. C₁₂- bis C₂₆-Alkohole, Destillationsrückstände, 10 die bei der Herstellung von Alkoholen mit einer Kohlenstoffzahl >10 durch Oxsynthese oder nach dem Ziegler-Verfahren erhältlich sind, alkoxylierte Alkohole mit 12 bis 26 C-Atomen, 3-Thiaalkan-1-ole, 3-Thiaoxid-alkan-1-ole, 3-Thiadioxid-alkan-1-ole und Ester der genannten 3-Thiaalkanole, 3-Thiaoxid-alkanole und 3-Thiadioxid-alkanole. Solche Entschäumer/Entlüfter werden beispielsweise in der zum Stand der Technik 15 genannten DE-C-21 57 033 und in folgenden Literaturstellen beschrieben: EP-A-0 149 812, DE-A-30 01 387, EP-A-0 531 713, EP-A-0 662 172, EP-A-0 732 134 sowie in der EP 1 114 220, Seite 3, Zeile 33 bis Seite 10, Zeile 35 beschrieben. Entschäumer/Entlüfter auf Basis von 3-Thiaalkan-1-olen, 3-Thiaoxid-alkan-1-olen, 3-Thiadioxid-alkan-1-olen und Estern der genannten 3-Thiaalkanole, 3-Thiaoxid-alkanole und 3- 20 Thiadioxid-alkanole sind aus der EP 1 152 811, Seite 3, Zeile 31 bis Seite 13, Zeile 20 bekannt.

Von besonderem Interesse sind Entschäumer/Entlüfter, die

25 (i) einen C₁₂- bis C₂₆-Alkohol, Destillationsrückstände, die bei der Herstellung von Alkoholen mit einer Kohlenstoffzahl >10 durch Oxsynthese oder nach dem Ziegler-Verfahren erhältlich sind, alkoxylierte Alkohole mit 12 bis 26 C-Atomen, 3-Thiaalkan-1- Thiaalkanole, 3-Thiaoxid-alkanole und 3-Thiadioxid-alkanole in Kombination mit

30 (ii) mindestens einer Verbindung aus der Gruppe der Glycerinester von Fettsäuren mit mindestens 10 C-Atomen im Molekül, C₁₂- bis C₃₀-Alkohole, alkoxylierte Alkohole, Ester aus Zuckeralkoholen mit mindestens 4 OH-Gruppen oder mindestens 2 OH-Gruppen und mindestens einer intramolekularen Etherbindung und einer Fettsäure mit mindestens 20 C-Atomen im Molekül, Fettsäureester von C₁₂- bis C₂₂-Carbonsäuren mit 1- bis 3-wertigen Alkoholen, Ketone mit Schmelzpunkten oberhalb von 45°C, der Polyglycerinester, die durch mindestens 20 %ige Veresterung von Polyglycerinen, die mindestens 2 Glycerineinheiten aufweisen, mit mindestens einer C12- bis C36-Fettsäure erhältlich sind, Umsetzungsprodukte 35 von Mono- und Diglyceriden mit Dicarbonsäuren, mit mindestens einer C₁₂- bis C₃₆-Fettsäure veresterte Umsetzungsprodukte von Glycerin mit Dicarbonsäuren,

40

Polyethylenwachse, natürliche Wachse, Kohlenwasserstoffe mit Siedepunkten oberhalb von 200°C und Mischungen der genannten Verbindungen

enthalten.

5

Bevorzugte Entschäumer enthalten vorzugsweise

- (a) als feinteilige, inerte Feststoffe eine vernetzte Stärke und/oder Cellulosefasern und
- 10 (b) als entschäumend wirkende, hydrophobe organische Verbindung mindestens einen C₁₂- bis C₃₀-Alkohol und einen Polyglycerinester einer Carbonsäure mit 18 bis 36 C-Atomen. Die Komponente (b) dieser Entschäumer kann neben C₁₂- bis C₃₀-Alkoholen und einem Polyglycerinester einer Carbonsäure mit 18 bis 36 C-Atomen zusätzlich die aus der Literatur bekannten entschäumend wirkenden, hydrophoben organischen Verbindungen wie organische Ester und/oder Amide enthalten.

15

Die emulgatorfreien, pulverförmigen Entschäumer enthalten die Komponente (a) in einer Menge von 80 bis 99, vorzugsweise 88 bis 95 Gew.-% und die Komponente (b) in einer Menge von 1 bis 20, vorzugsweise 5 bis 12 Gew.-%. Die mittlere Teilchengröße der Komponente (b) beträgt bei den erfindungsgemäßen Entschäumern beispielsweise 0,5 bis 15 µm, vorzugsweise 0,5 bis 5 µm.

20

Gegenstand der Erfindung ist außerdem ein Verfahren zur Herstellung von emulgatorfreien Öl-in-Wasser-Dispersionen von Mischungen aus (a) mindestens einem feinteiligen, praktisch wasserunlöslichen, inerten Feststoff und (b) mindestens einer entschäumend wirkenden, hydrophoben, bei Raumtemperatur festen organischen Verbindung durch Mischen der Komponenten (a) und (b) bei Temperaturen bis zu 100°C und Emulgieren/Dispergieren der Mischung in Wasser, wobei die Mischung die Verbindungen der Komponente (a) in einer Menge von 80 bis 99 Gew.-% und die Verbindungen der Komponente (b) in einer Menge von 1 bis 20 Gew.-% enthält und wobei die Komponenten (a) und (b) in Abwesenheit von Emulgatoren in einem Extruder oder Kneter in der Weise gemischt werden, dass die mittlere Teilchengröße der Komponente (b) in der Mischung auf 0,5 bis 15 µm eingestellt wird. Das Mischen der beiden Komponenten erfolgt in Substanz, vorzugsweise in Abwesenheit von Wasser. Die Komponenten (a) und (b) können jedoch anhaftendes Wasser, z.B. als Kristallwasser, enthalten, z. B. bis zu 30 Gew.-%. Vorzugsweise enthalten sie jedoch nicht mehr als 15 Gew.-% Wasser. Die Komponenten (a) und (b) werden einem starken Schergefälle unterworfen, z.B. in einem Extruder oder Kneter. Sie werden darin mindestens solange gemischt, 30 bis die mittlere Teilchengröße der Komponente (b) in der Mischung 0,5 bis 15 µm, vor-

35

40

6

zugsweise 0,5 bis 5 μm beträgt. Die Teilchen der entschäumend wirkenden Verbindungen (b) sind kleiner als die teilchenförmigen, inerten Feststoffe (a). Unterhalb des Schmelzpunkts bzw. des Erweichungspunkts der entschäumend wirkenden Verbindungen (b) kann die Mischung aus den Komponenten (a) und (b) als fest-in-fest-

5 Dispersion aufgefasst werden.

Der Extruder hat beispielsweise mehrere verfahrenstechnische Aufgaben zu erfüllen:

- Herstellen einer Feststoff/Wachs-Mischung, wobei die Wachsphase (Komponente (b)) durch die hohe Scherung fein emulgiert wird
- 10 Einbringen der Fettphasen-Schmelze, die in einem separaten Ansatzkessel aufgeschmolzen und in den Extruder gepumpt wird
- Homogenisieren der Fettphasen-Schmelze mit der nicht aufgeschlossenen Stärke (wichtig ist hierbei, dass kein Wasser zugefügt wird, damit ein Aufschluß der Stärke vermieden wird. Die Stärke kann jedoch beispielsweise bis zu 15 Gew.-% Wasser enthalten.)
- 15 zumindest teilweises Abkühlen der geschmolzenen Mischung und gegebenenfalls
- Formgebung der sich abkühlenden Schmelze als Pellets, Schuppen, Röhren, Pulver oder als kurze Spaghettis.

Der verwendete Extruder lässt sich in mehrere Verfahrenszonen unterteilen. Die einzelnen Verfahrenszonen müssen nicht identisch sein mit den einzelnen Extruderschüssen. Im allgemeinen reicht eine Verfahrenszone über mehrere Extruderschüsse.

25 Beispielhaft für das erfindungsgemäße Verfahren ist das folgende allgemeine Schema:

Zone 1: Zufuhr der Komponenten, kann über mehrere Schüsse reichen und ist versehen mit Zufuhröffnungen für Feststoff, Flüssigkeits- und gegebenenfalls Dampfzufuhr. 30 Dabei können je Extruderschuss eine oder mehrere Zufuhröffnungen vorgesehen sein.

Die Zufuhröffnungen können oben, seitlich oder auch unten an jedem der betrachteten Extruderschüsse angebracht sein, wobei jede erdenkbare Kombination möglich ist, beispielsweise obenliegende große Zufuhröffnungen für Pulverdosierung und unten- 35 oder seitlich liegende für Flüssigdosierungen und gegebenenfalls oben, seitlich oder unten liegende Zufuhröffnungen für Dampf.

In einer anderen besonderen Ausführungsform werden die festen Komponenten über eine seitliche Dosier- und Füttereinrichtung dem Extruder zugeführt und die flüssigen

Komponenten und gegebenenfalls der Dampf werden seitlich, von oben oder von unten eingeführt.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden die festen, im allgemeinen pulverförmigen Komponenten (Stärke oder andere Feststoffe) über eine Seitenfüttereinrichtung in den gleichen Schuß wie die flüssigen Komponenten eingeführt.

5 Im Bereich der Zone 1 sind die Schneckenelemente beispielsweise als reine Förderelemente ausgebildet, wobei sie sich in Steigung, Gangzahl und Profil entsprechend der Aufgabenstellung unterscheiden können. In einer bevorzugten Ausführung werden 10 zweigängige Schneckenelemente unterschiedlicher Steigung mit Erdmenger-Profil eingesetzt. Denkbar sind jedoch auch andere Profile, wie beispielsweise Schubkantenprofil u.a.

15 In der sich daran anschließenden Zone 2, die sich in der Regel ebenfalls über mehrere Extruderschüsse erstreckt, erfolgt das Emulgieren der Wachsphase durch intensives Vermischen und Kneten der Komponenten. In der Regel werden hier geschlossene Gehäuse eingesetzt. Die Extruderschnecke ist in diesem Bereich mit fördernden und mischenden Elementen ausgestattet, die je nach eingesetzten Ausgangsstoffen und deren Mengenverhältnis unterschiedlich ausgewählt und angeordnet werden können.

20 Als fördernde Elemente kommen zunächst alle bereits unter Zone 1 beschriebenen Elemente in Frage. Als mischende und knetende Elemente kommen neutrale oder fördernde Knetblöcke unterschiedlicher Breite und Knetscheibenzahl in Betracht, wobei auch rückwärts fördernde Knetblöcke geeignet sind. Weiterhin geeignete Mischelemente sind Zahnscheiben, Zahnmischelemente und Schmelzemieschelemente der unterschiedlichsten Ausführungsformen, wie sie von den verschiedenen Herstellern angeboten werden. Auch Stauscheiben und rückwärts fördernde Schneckenelemente 25 können den gewünschten Mischeffekt ausüben. In einer besonderen erfindungsgemäßigen Ausführungsform ist der Extruder in einem Teil der Zone 2 abwechselnd mit fördernden und einzelnen Misch- und Knetelementen ausgestattet. In einer anderen bevorzugten Ausführungsform abwechselnd mit fördernden Elementen und Gruppierungen von Knetelementen.

30 In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform wird das Mischen der Komponenten (a) und (b) durch das zusätzliche Einbringen von Energie, beispielsweise mit Hilfe von Ultraschall unterstützt.

35 An die Zone 2 schließt sich die Austragszone 3 an. Diese besteht aus einem oder mehreren geschlossenen Gehäusen mit fördernden Schneckenelementen. Die Austragszone kann mit einer Düsenplatte, einer Schlitzdüse oder anderen Elementen abgeschlossen sein, oder aber der Extruder ist direkt mit einem formgebenden Verfah- 40

renstein verbunden, in dem die austretende Schmelze in eine weiter verarbeitbaren Form (Pulver, Granulat, Schuppen) gebracht wird. Für die Herstellung von Pellets oder Schuppen werden die nach dem Stand der Technik bekannten Maschinen wie z.B. Kühlband, Kühlwalze oder ähnliches verwendet. Für Pulver werden in der Regel Mahl-

5 aggregate angeschlossen.

Bei einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird der Extruder im Austragsbereich gekühlt, so dass das fertige Produkt als agglomeriertes Pulver ausgetragen wird. Es ist leicht in Wasser dispergierbar. Dabei werden unter leichter Scherung die 0,5 bis

10 15 µm großen Wachsteinchen der Komponente (b) freigesetzt, die dann ihre Wirksamkeit als Entschäumer und/oder Entlüfter entfalten können. Der feste Träger (Komponente (a) ist selbst weitgehend unwirksam als Entlüfter, stört jedoch nicht bei der Anwendung. Wie bereits erwähnt, erhält man bei Anwendung von Entschäumern/Entlüftern, die als Komponente (a) Mehl- und/oder Stärkesorten enthalten, bei

15 der Herstellung von Papier eine Erhöhung der Trockenfestigkeit der Papierprodukte.

Um aus den erfindungsgemäßen Mischungen als Entschäumer und/oder Entlüfter verwendbare Öl-in-Wasser-Dispersionen herzustellen, werden die bei Raumtemperatur (20°C) festen Mischungen aus den Komponenten (a) und (b) vorteilhafterweise in zer-

20 kleinerter Form, z.B. als Pulver, Granulat oder Pellets, in Wasser dispergiert. Das Dispergieren kann beispielsweise in einem mit einem Rührer ausgestatteten Behälter durch bloßes Rühren oder auch durch Einwirkung von Scherkräften z.B. mit Hilfe eines Ultra-Turrax-Gerätes erfolgen. Der Dispergier- bzw. Suspendiervorgang kann gegebenenfalls unter Zuhilfenahme von Dispergiermitteln erfolgen, die in geringen Mengen in

25 wässrigen Medien der technischen Chemie sowieso vorhanden sein können. Die Anwen-

senheit solcher Dispergiermittel ist allerdings für die Entfaltung der entschäumen-

den/entlüftenden Wirkung nicht notwendig. Die entstehenden Öl-in-Wasser-Dispersionen haben einen Feststoffgehalt [Summe der Komponenten (a) und (b)] von beispielsweise 0,1 bis 20, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%. Sie werden vorzugsweise unmittelbar nach ihrer Herstellung verwendet. Die als Entschäumer und/oder Entlüfter wirksamen festen Teilchen (b) in der erfindungsgemäßen Mischung aus den Kompo-

nenten (a) und (b) werden während des Entschäumungs- bzw. Entlüfungsprozesses kontrolliert freigesetzt („controlled release“).

35 Die so erhältlichen Öl-in-Wasser-Dispersionen werden als Entschäumer und/oder Entlüfter von wässrigen, dispersen oder nichtdispersen Flüssigkeiten verwendet. Sie werden vorzugsweise als Entschäumer und/oder Entlüfter in der Papierindustrie, in der Nahrungsmittelindustrie sowie in Kläranlagen eingesetzt.

Beispiele

Allgemeine Bedingungen:

5 Die Kneterversuche wurden alle in einem Meßkneter der Fa. Janke & Kunkel durchgeführt. Die Ölbadtemperatur war bei 75°C, die im Kneter gemessene war normalerweise 65°C und wurde in der Knetschaufel mit einem Thermoelement gemessen. Die Drehgeschwindigkeit des Kneters war normalerweise 50 U/min. Die mittlere Teilchengröße der entschäumend wirkenden, hydrophoben, bei Raumtemperatur festen organischen

10 Verbindungen (b) lag in den erfindungsgemäßen Mischungen mit den Verbindungen der Komponente (a) jeweils in dem Bereich von 1 bis 10 μm .

15 Die Extruder-Versuche wurden mit einem Extruder ZSK 30/2 der Fa. Werner & Pfleiderer Kombination 179 mit einer Dosierschnecke für die Dosierung der Stärke durchgeführt.

20 Die Prüfungen zur entlüftenden Wirkung wurden in einer eigens dafür hergestellten Apparatur bestimmt. Hierzu wurden 10 l einer 0,4%igen Holzschliffsuspension (bei 50°C) im Kreis durch einen Coriolis-Kraftaufnehmer der Fa. ABB namens Massedurchflussmesser Trio-Mass, der die Dichte der Stoffsuspension kontinuierlich aufzeichnet, mit einer Durchflussgeschwindigkeit von ca. 600 l/h gepumpt. Nach der Einstellung eines stationären Zustandes stellte sich ein Luftgehalt von ca. 3,5 % (entspricht einer Dichte von 0,965 kg/l) ein. Nach der Dosierung von 1 ml einer Entlüfter-Dispersion mit einem Feststoffgehalt von ca. 1% fiel der entstandene Schaum rapide zusammen. Die 25 Dichte stieg sofort auf bis zu 0,982 kg/l an. Je nach Qualität des Entschäumers/ Entlüfters bleibt die hohe Dichte des entschäumten/entlüfteten Mediums über viele Minuten erhalten. Als Maß für die maximale Wirkung wird die Differenz zwischen der Dichte im stationären Zustand (minimale Dichte) und der höchsten erreichbaren Dichte bestimmt (in der Tabelle Delta).

30 Die festen Entschäumer wurden jeweils in Wasser ca. 0,5%ig mit einem Ultraschallfinger der Fa. Hilscher bei RT dispergiert. Die Konzentration wurde so gewählt, dass die Fettphasenkonzentration die gleiche war wie die beim Vergleichsbeispiel gemäß dem Stand der Technik.

35 Die in den Beispielen angegebenen Teile sind Gewichtsteile, die Angaben in Prozent bedeuten Gewichtsprozent.

Beispiel 1

Herstellung des festen Entschäumers

5 In einem Kneter der Fa. Janke & Kunkel wurden 10,5 g eines Gemisches aus 6 g Polyglycerinbehenat, 27 g eines nativen Glycerinesters und 67 g eines langkettigen, linearen C₁₈-Fettalkohols (erhältlich von der Fa. Condea unter der Bezeichnung Nafol®) mit 89,5 g einer vernetzten, nativen Weizenstärke (erhältlich unter der Bezeichnung Amyzet® 200 Fa. Amylum/Belgien) mit einer mittleren Teilchengröße von 20 bis 40 μm $\frac{1}{2}$ h

10 10 gemischt. Dabei stieg die Temperatur im Inneren des Kneters auf 63°C. Danach wurde bei dieser Temperatur mit einer Geschwindigkeit von 50 U/min während $\frac{1}{2}$ h geknetet. Anschließend wurde die so erhältliche Mischung ausgetragen. Man erhielt auf diese Weise 98 g eines weißen Pulvers, welches nach Dispergierung in Wasser gute entlüftende/entschäumende Eigenschaften hatte. Die mittlere Teilchengröße der hydrophoben Verbindungen betrug 4 μm . Die Ergebnisse der Prüfung sind in der Tabelle zusammengestellt.

Beispiel 2

20 In einem Doppelschnecken-Extruder der Länge 0,98 m und einer lichten Weite der beiden Schüsse von 3 cm wurden kontinuierlich eine vernetzte Stärke (Amyzet 200) und 5 cm später die in Beispiel 1 angegebene Wachsmischung aus Polyglycerinbehenat, nativem Glycerinester und C₁₈-Alkohol in einem solchen Verhältnis dosiert, dass die entstehende Mischung 10 % der Wachsmischung enthielt. Die Temperatur im

25 Extruder wurde bei 65 °C gehalten. Man erhielt auf diese Weise ein weißes Pulver, welches nach der Dispergierung in Wasser sehr gute entschäumende und entlüftende Eigenschaften hatte, vgl. Tabelle. Die dispergierte Fettschicht hatte in der Mischung eine mittlere Teilchengröße von 6 μm .

Beispiel 3

30 Beispiel 1 wurde mit der Ausnahme wiederholt, dass man anstelle von Amyzet 200 jetzt Amyzet 262 (Fa. Amylum) verwendete. Man erhielt ein weißes Pulver, in der die dispergierte Fettschicht eine mittlere Teilchengröße von 5 μm hatte. Wie aus der Tabelle hervorgeht, hatte das Pulver nach Dispergierung in Wasser gute entlüftende Eigenschaften.

Beispiel 4

Beispiel 1 wurde mit der Ausnahme wiederholt, dass anstelle der Wachsmischung eine Mischung aus langkettigen, linearen C₁₄- bis C₂₂-Alkoholen eingesetzt wurde. Man er-

5 hielt ein weißes Pulver, in dem die hydrophobe, bei Raumtemperatur (20°C) feste Phase eine mittlere Teilchengröße von 4 μm hatte. Wie aus der Tabelle hervorgeht, besaß die pulverförmige Mischung nach Dispergierung in Wasser gute entlüftende Eigen-

schaften.

10 Vergleichsbeispiel (gemäß Beispiel 8 der DE-A 3601929).

14,46 g eines Glycerintriesters von C₁₆- bis C₁₈-Fettsäuren, 10,34 g eines langkettigen, linearen C₁₈-Fettalkohols (erhältlich von der Fa. Condea unter der Bezeichnung Na-

15 fol®) und 6,2 g eines handelsüblichen Mineralöls wurden bei 80°C geschmolzen. An- schließend gab man unter Rühren 30 g einer vernetzten, nativen Weizenstärke (Amy- zet® 200) mit einer mittleren Teilchengröße von 20 bis 40 μm zu. Das Gemisch wurde dann auf 60°C abgekühlt, mit einer Lösung aus 11,765 g des Schwefelsäurehalbesters

eines Anlagerungsproduktes von 25 Mol Ethylenoxid an ein Mol Isooctylphenol in 127,25 g vollständig entsalztem Wasser versetzt und mit einem Ultraturrax® innerhalb 20 von 2 Minuten emulgiert. Man erhielt eine cremige Dispersion mit einer Teilchengrößeverteilung der Fettphase von 0,5 bis 5 μm . Die Teilchengröße der Stärkekörner hatte sich nicht verändert. Die Dispersion wurde dann in der oben beschriebenen ABB-

25 Meßanlage auf entlüftende Wirkung geprüft. Die Ergebnisse sind in der Tabelle ange- geben.

25

Tabelle

| | Kompo-nente (a) (Stärke) | Kompo-nente (b) | Technologie der Herstellung (Mischaggregat) | Minimal/Maxi-mal-Wert der Dichte bei 50°C (Delta)* | Nachhaltig-keit nach 5 Minuten bei 50°C ** |
|---------------------|-----------------------------|--|---|--|--|
| Beispiel 1 | Amyzet ® 200 | Wachs-mischung | Kneter | 0,969/0,979 (10) | 5 |
| Beispiel 2 | Amyzet 200 | Wachsmi-schung | Extruder | 0,966/0,980 (14) | 3 |
| Beispiel 3 | Amyzet 262 | Wachsmi-schung | Kneter | 0,967/0,981 (14) | 6 |
| Beispiel 4 | Amyzet 200 | C ₁₄ /C ₂₂ -Alkohole | Kneter | 0,965/0,979 (14) | 5 |
| Vergleichs-beispiel | Amyzet 200 | Nafol®, Glycerines-ter, Mine-ralöl | Emulgierung der Schmelze in Wasser in Ge-genwart von Emulgator mit Ultraturrax® | 0,9700/0,9775 (7,5) | 3 |

* Das Delta ist die Differenz zwischen Maximal- und Minimal-Wert der Dichte multipliziert mit 1000. Die in Klammern angegebenen Werte sind ein Maß für die Wirksamkeit der Entschäumer/Entlüfter. Je höher der Wert, desto besser ist die entlüftende Wirkung der Produkte.

5

** Die Nachhaltigkeit ist ein Maß für die Langzeitwirkung des Entschäu-mers/Entlüfters. Je geringer der Wert um so länger ist dieser wirksam. Die Nach-haltigkeit berechnet sich aus der Differenz zwischen Maximal-Wert der Dichte und der Dichte nach 5 Minuten multipliziert mit 1000.

10

Emulgatorfreie Entschäumer, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

Zusammenfassung

5 Emulgatorfreie Entschäumer, die erhältlich sind durch Mischen von

- a) 80 bis 99 Gew.-% mindestens eines feinteiligen, praktisch wasserunlöslichen, inerten Feststoffs mit
- b) 1 bis 20 Gew.-% mindestens einer entwässernden, hydrophoben, bei 10 Raumtemperatur festen organischen Verbindung

15 in Substanz in einem solchen Schergefälle, daß die Teilchengröße der entwässernden Verbindungen (b) auf eine mittlere Teilchengröße von 0,5 bis 15 μm erniedrigt wird, Verfahren zur Herstellung von emulgatorfreien Öl-in-Wasser-Dispersionen von Mischungen aus (a) und (b) durch Mischen der Komponente (a) in einer Menge von 80 bis 99 Gew.-% mit den Verbindungen der Komponente (b) in einer Menge von 1 bis 20 Gew.-% in Abwesenheit von Emulgatoren in einem Extruder oder Kneter in der Weise, dass die mittlere Teilchengröße der Komponente (b) in der Mischung auf 0,5 bis 15 μm eingestellt wird, bei Temperaturen bis zu 100°C und Emulgieren der Mischung in Wasser, und Verwendung der so erhältlichen Öl-in-Wasser-Dispersionen als 20 Entschäumer und/oder Entlüfter von wässrigen, dispersen oder nichtdispersen Flüssigkeiten, insbesondere als Entschäumer und/oder Entlüfter in der Papierindustrie, in der Nahrungsmittelindustrie sowie in Kläranlagen.

BEST AVAILABLE COPY